

Un novedoso nanomaterial magnético híbrido funcionalizado con un líquido iónico polimérico para la extracción y separación de especies inorgánicas de telurio en muestras de agua

Llaver, Mauricio; Wuilloud, Rodolfo G.

mauri.llaver@gmail.com; rodolfowuilloud@gmail.com;

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), Argentina

Laboratorio de Química Analítica para Investigación y Desarrollo (QUIANID), Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad Nacional de Cuyo, Mendoza, Argentina

Resumen

En el presente trabajo se estudió la aplicación de un novedoso nanomaterial magnético híbrido, compuesto por nanopartículas (NPs) de magnetita (Fe_3O_4) y líquidos iónicos poliméricos (PILs). Combinando las propiedades magnéticas de las NPs y las excelentes propiedades extractantes de los PILs, el híbrido se aplicó para la retención de especies inorgánicas de telurio en muestras acuosas con alta eficiencia y mínimo consumo de material y reactivos. Diversos factores relacionados con el proceso de extracción y de retroextracción, tales como la masa de extractante, el tiempo y medio de extracción, uso de agentes de complejación y potenciales eluyentes, entre otros, fueron evaluados independientemente utilizando espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica como método de detección de Te. Los ya mencionados factores se optimizaron para obtener una extracción total y selectiva de las dos principales especies inorgánicas del analito: Te(IV) y Te(VI), a valores de pH de 1,5 y 5, respectivamente. Asimismo, las propiedades magnéticas del material híbrido simplificaron enormemente la separación de este tras la extracción, mediante la utilización de un imán externo.

La miniaturización hace al proceso atractivo desde el punto de vista ambiental, ya que minimiza el uso de reactivos y la generación de desechos potencialmente perjudiciales para el medio ambiente. Por otro lado, la metodología cuenta con un enorme potencial analítico, dada la factibilidad para incorporar a esta en protocolos de preconcentración y cuantificación del analito en diversas muestras.

Palabras clave: Nanomateriales, Telurio, Analítica, Líquidos iónicos

Introducción

El Telurio (Te) es un elemento traza, no esencial tóxico que se utiliza ampliamente en la industria metalúrgica, de materiales termoeléctricos y de semiconductores (Najafi, Tavakoli, Alizadeh, & Seidi, 2010). Debido a esto, el uso de Te se encuentra en franco crecimiento, con su consecuente acumulación en matrices ambientales. En sistemas acuosos, por ejemplo, se lo encuentra predominantemente en sus formas inorgánicas, tóxicas: Te(IV) y Te(VI) (Liu, He, Chen, & Hu, 2015). El Te tiene el potencial de acumularse en riñones, sistema nervioso, pulmones, tracto gastrointestinal, corazón e hígado humanos y, dada su reactividad y toxicidad crónica, su concentración en el cuerpo humano no debe superar los $0,002 \text{ g kg}^{-1}$ (Ghasemi, Najafi, Raofie, & Ghassempour, 2010). Existen reportes de que, como resultado de la actividad de microorganismos, los compuestos inorgánicos de Te pueden ser transformados en compuestos organometálicos volátiles; acción que puede derivar en una subsecuente modificación de los patrones de transporte y del comportamiento toxicológico del elemento (Pedro, Stripekis, Bonivardi, & Tudino, 2008). En vistas de esto, se hace evidente la importancia de monitorear la presencia de Te en matrices ambientales.

Recientemente, diversos métodos para el tratamiento de muestras han sido desarrollados para la retención y extracción selectiva de elementos traza. Entre ellos se destacan los métodos de extracción en fase sólida (SPE) (Huang & Hu, 2008), microextracción dispersiva en fase sólida (DSPME) (Pekiner, Naeemullah, & Tüzen, 2014) y microextracción dispersiva líquido-líquido (DLLME) (Tuzen & Pekiner, 2015), entre otras. De las mencionadas, la microextracción dispersiva en fase sólida cuenta con la ventaja de, con una adecuada elección de material sorbente, se logran extracciones eficientes con cantidades mínimas de material.

En lo referido a los materiales, una de las alternativas más convenientes a nivel práctico viene dada por los nanomateriales magnéticos. Por una parte, la escala nanométrica asegura una gran relación área superficial:masa; factor clave para la miniaturización del proceso. Sumado a esto, las características magnéticas del material permiten la fácil separación de este del medio de extracción mediante la aplicación de un campo magnético externo utilizando un imán (Spietelun, Marcinkowski, de la Guardia, & Namieśnik, 2013). La técnica derivada, denominada microextracción magnética en fase sólida (MSPE) ha sido utilizada en campos que van desde la

biomedicina (Archer, Lin, Wang, & Stenger, 2006) hasta la química analítica (Nyaba, Matong, & Nomngongo, 2016).

Por su parte, los líquidos iónicos (ILs) comprenden una nueva generación de solventes con gran potencial en el campo del análisis y extracción elemental. Se caracterizan por su alto punto de ebullición y estabilidad química y por el amplio abanico de posibilidades que presentan en términos de interacciones con diversos analitos (Llaver, Coronado, & Wuilloud, 2017). Entre ellos, los líquidos iónicos poliméricos (PILs) son polielectrolitos obtenidos a través de la reacción controlada de monómeros con funcionalidad de líquidos iónicos. El resultado es un material que conserva las características especiales de los líquidos iónicos con una mayor estabilidad mecánica (Castro-Grijalba, Reyes-Gallardo, Wuilloud, Lucena, & Cárdenas, 2017).

Objetivos

En este trabajo se basa en la utilización de un nanomaterial híbrido compuesto por nanopartículas magnéticas y un PIL derivado de monómeros de la familia de los imidazolios con el objetivo de lograr la extracción efectiva y selectiva de especies inorgánicas de Te en muestras acuosas. Se busca aprovechar las ventajas proporcionadas por el nanomaterial híbrido en términos de su alta relación superficie:masa, alta

eficiencia extractiva gracias al PIL y de la simplicidad de la separación magnética, para desarrollar un método rápido, con un mínimo consumo de material y reactivo, lo cual se traduce en una reducción en el tiempo, costo e impacto ambiental de la técnica.

Materiales y Métodos

Instrumentación

Las mediciones de absorción atómica con atomización electrotérmica (ETAAS) se llevaron a cabo en un espectrofotómetro de absorción atómica 5100 ZL (Perkin Elmer, Überlingen, Alemania) equipado con un atomizador de grafito con calentamiento transversal. Una lámpara de cátodo hueco de Te (SCP Science, Quebec, Canadá) se utilizó como fuente de radiación. Todas las mediciones se realizaron basadas en señales de absorbancia con un tiempo de integración de 3 s. Las condiciones de medición se presentan en la Tabla 1. Un pHmetro Horiba F-51 (Kyoto, Japón) fue utilizado para las determinaciones de pH y un vórtex (Boeco, Hamburgo, Alemania) se utilizó para el mezclado de fases.

Reactivos

Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico y la presencia de Te fue descartada en todo el rango de trabajo. Estos fueron adquiridos en Sigma-Aldrich (Milwaukee, Estados Unidos), excepto cuando se aclara. Soluciones stock de

Tabla 1

Condiciones experimentales para la determinación de especies inorgánicas de Te por ETAAS.

Longitud de onda	214,3nm			
Ancho de banda espectral	2.0 nm			
Corriente lámpara	15 mA			
Modificador de matriz	10 µg Pd [como Pd(NO ₃) ₂]			
Programa de temperatura del horno de grafito				
Paso	T (°C)	Tiempo de rampa (s)	Tiempo (s)	Flujo de Ar (mL min ⁻¹)
Secado 1	110	1	30	250
Secado 2	130	15	30	250
Pirólisis	1200	10	20	250
Enfriamiento	300	10	10	250
Atomización	1950	0	5	0
Limpieza	2400	1	2	250

Te(VI) y Te(IV) de 1000 mg L⁻¹ fueron preparadas en medio acuoso a partir de ácido telúrico (Te(OH)₆) (99%) y telurito de sodio (Na₂TeO₃) (99%). Las soluciones estándar de trabajo fueron preparadas al momento de uso con agua ultrapura. Una solución de 500 mg L⁻¹ de nitrato de paladio dihidratado [Pd(NO₃)₂·2H₂O] (≥99.99%) fue preparada en HNO₃ al 0,1% (v/v) (Ultrex® II Mallinckrodt Baker, Phillipsburg, NJ, USA) y usada como modificador de matriz en las mediciones por ETAAS. Las soluciones de pirrolidín ditiocarbamato de amonio (APDC) al 1% (m/v) fueron preparadas al momento de ser utilizadas en etanol absoluto y conservadas a 4 °C. El ácido clorhídrico fue comprado a Merck y el agua ultrapura (18 MΩ cm) se obtuvo de un sistema de purificación Milli-Q (APEMA, Buenos Aires, Argentina).

El material híbrido nanoestructurado se obtuvo *in-situ* mediante el método de Radziszewski, tal como se describe en la bibliografía (Castro-Grijalba et al., 2017). En resumen: nanopartículas de magnetita (Fe₃O₄) fueron sintetizadas mediante un procedimiento de co-precipitación y recubiertas con una capa de sílica funcionalizada con grupos amino. Estas se combinaron con los precursores monoméricos (unidades de 1-vinil-3-hexilimidazolio) y el iniciador (2,2-azobisisobutironitrilo) para el desarrollo de la polimerización en presencia de las NPs.

Recolección de muestras

Para la recolección de muestras de agua de grifo, se dejó correr la misma durante 20 minutos, tras lo cual se colectó un volumen de aproximadamente 1000 mL en una botella de PEAD y se ensayó sobre ellas de manera inmediata. Muestras de agua subterránea, de lluvia, de río y de mar fueron colectadas en botellas de PEAD previamente lavadas con ácido nítrico y enjuagadas tres veces con la misma muestra. Aproximadamente 500 mL de cada una de las muestras fueron colectados a 5 cm por debajo de la superficie, inmediatamente filtrados y guardados a 4 °C. Los residuos de arena presentes en el agua de mar se eliminaron por centrifugación y posterior filtración. Las muestras de agua de río se obtuvieron en Uspallata (Mendoza,

Argentina) y el agua de mar en Viña del Mar (Valparaíso, Chile), mientras que la muestra de agua de lluvia se obtuvo durante un evento de precipitación en la ciudad de Mendoza y el agua subterránea se obtuvo de un pozo en Lavalle (Mendoza, Argentina).

Procedimiento general para la extracción de especies inorgánicas de Te

Se trabajó sobre volúmenes de 5 mL de muestra o de solución estándar de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Te(IV) ó Te(VI). Inicialmente se ajustó el pH de las mismas a un valor de 1,5 usando HCl 1M, para la extracción selectiva de la especie tetravalente o a un valor de 5, usando buffer acético, para la extracción selectiva de Te(VI). A continuación, las muestras ajustadas se adicionaron a 2 mg del nanomaterial híbrido en un tubo cónico de centrifuga y se agitaron durante 3 minutos con un agitador vórtex. La separación de fases se llevó a cabo por la acción de un imán de neodimio directamente en contacto con la parte externa del tubo. El sobrenadante se separó invirtiendo cuidadosamente los tubos, manteniéndolos en contacto permanente con el imán.

La eficiencia de la extracción se calculó a partir de las determinaciones de Te por ETAAS, comparando la señal correspondiente a la muestra inicial con la correspondiente al sobrenadante posterior a la extracción.

Resultados y Discusión

Influencia del pH

El pH del medio de extracción es usualmente reconocido como uno de los factores clave en los procesos de extracción en fase sólida, ya que tiene influencia directa sobre los analitos (fundamentalmente si estos presentan actividad ácido-base) y sobre la superficie del material extractante (predominantemente si presentan grupos cargados). En nuestro caso particular, ambos factores están involucrados, ya que las especies inorgánicas de Te se presentan en forma de oxoaniones y/o oxoácidos, mientras que el nanomaterial híbrido cuenta con grupos imidazolio, que son susceptibles de intercambiar H^+ con el medio (Figura 1). Por esto, se evaluó la dependencia de la extracción de ambas especies de Te en función del pH, con los resultados presentados en la Figura 2.

Los resultados son lógicos a la luz de los valores de pKa de las especies de Te(IV) y Te(VI) y las características superficiales del híbrido. Para el sistema $\text{H}_2\text{TeO}_3/\text{HTeO}_3^-$, el pKa tiene un valor de 2,5; mientras que para el sistema $\text{Te}(\text{OH})_6/\text{H}_5\text{TeO}_6^-$ el pKa es de 7,5. Por otro lado, se ha comprobado que la superficie del nanomaterial tiene carácter positivo hasta valores de pH de alrededor de 8 (Castro-Grijalba et al., 2017). Teniendo en cuenta estos dos factores, se hace evidente que la extracción de los analitos se da en los rangos

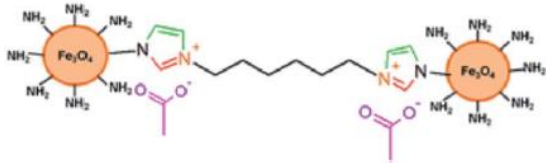


Figura 1: Representación esquemática del nanomaterial híbrido de nano-Fe₃O₄/PIL

de pH en los cuales se encuentran como especies cargadas negativamente, permitiendo así la interacción electrostática con los grupos superficiales de carga positiva presentes en el extractante.

Agente complejante y selectividad

Usualmente, los agentes complejantes son utilizados como recurso para convertir especies cargadas en especies de baja polaridad en protocolos de extracción con fases apolares. En nuestro caso, sin embargo, la utilización de un agente complejante tiene como fin el enmascaramiento de la especie tetravalente de telurio a pH 5. Con esto en mente, se estudiaron diversas concentraciones de APDC y tiempos de formación de complejo. Se encontró que una concentración de $5,25 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹ de APDC es suficiente para impedir la extracción de una solución patrón de 200 µg L⁻¹ de Te(IV), por lo que se decidió duplicar esa concentración en los experimentos subsiguientes, de manera de asegurar la complejación completa de la especie. Una vez definida la cantidad a utilizar de APDC se corroboró la selectividad bajo estas condiciones. Se

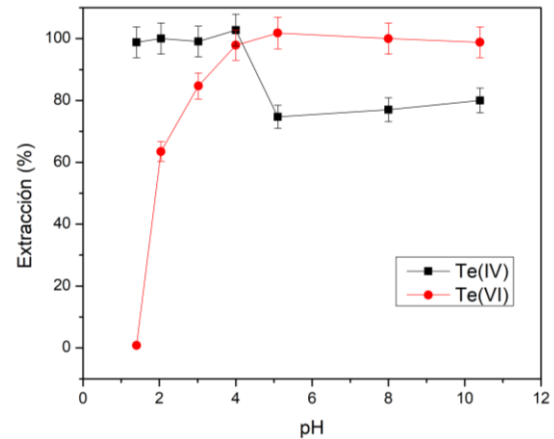


Figura 2: Efecto del pH en la extracción de Te(IV) y Te(VI).

evaluó la extracción en presencia y ausencia de APDC a pH 5 y se corroboró que la misma es selectiva para la especie hexavalente en presencia del complejante, mientras que, en ausencia de este, ambas especies se extraen de manera simultánea.

Masa de extractante

La cantidad de material utilizada para la extracción resulta de importancia si se tiene en cuenta que el grado de miniaturización de la técnica depende directamente de este valor. Por esto, se evaluó la eficiencia de extracción lograda con distintas masas de nanomaterial híbrido, en busca del valor mínimo que asegurase la total retención de las especies en estudio. Los resultados obtenidos indican que, para lograr la extracción completa de Te(IV) y Te(VI) en 5 mL de solución estándar, 2 mg de extractante resultan suficientes. Por esto, esta cantidad es la que se utilizó en los experimentos posteriores.

Tiempo de contacto y separación de fases

Uno de los factores clave al momento de evaluar la calidad de un método de extracción es la frecuencia de análisis, que viene dada por la duración del proceso completo. Dos de los pasos que más tiempo consumen son la extracción *per se* y la separación de la fase extractante posterior a la misma. Como consecuencia, se analizaron las condiciones de mezclado y de separación magnética con el objetivo de acortarlas en la mayor medida posible. Se observó que 2 minutos de mezclado con un agitador vórtex y 3 minutos en contacto con un imán externo fueron suficientes para una extracción total y una separación de fases efectiva. Se eligió proseguir con 3 minutos de agitación vórtex para asegurar una extracción completa y 3 minutos para la separación magnética.

Estudio de potenciales interferentes

El efecto de potenciales interferencias en el proceso de extracción de Te(IV) y Te(VI) fue analizado. Para estos experimentos, soluciones estándar de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ con diversos contenidos de iones concomitantes en concentraciones similares a las encontradas en las muestras naturales fueron sujetos al proceso de extracción y el Te presente en los sobrenadantes fue cuantificado por ETAAS. El límite de tolerancia se definió como la concentración de interferente que

disminuye la extracción en un porcentaje mayor al 5%. Cationes comunes como Na^+ y K^+ fueron tolerados hasta 10 g L^{-1} , Ca^{2+} hasta 2000 mg L^{-1} y Mg^{2+} y Zn^{2+} hasta 1000 mg L^{-1} . Adicionalmente, aniones comúnmente encontrados en muestras acuosas, tal como Cl^- y Br^- , no interfieren en concentraciones hasta 20 g L^{-1} , mientras que NO_3^- y SO_4^{2-} fueron tolerados en concentraciones hasta 5000 mg L^{-1} . Simultáneamente, se corroboró que las señales de absorbancia de los blancos no se vieron significativamente alteradas por la presencia de los potenciales interferentes.

Aplicación sobre muestras de agua

El protocolo optimizado se aplicó para la extracción de Te(IV) y Te(VI) en muestras de agua de canilla, lluvia, río, mas y de pozo subterráneo. En todos los casos, debido a la baja concentración natural de los analitos en las muestras originales, se llevó a cabo la suplementación de las mismas hasta una concentración final de 200 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Te(IV) y Te(VI).

Tras la aplicación del método, se determinó la concentración de Te en las muestras por ETAAS, previa y posteriormente al tratamiento con el extractante. En ninguno de los casos se encontró una cantidad significativa (es decir, por encima del límite de detección de la técnica) de analito en las muestras tras el tratamiento. Esto da la pauta de

que la extracción es eficiente aún en matrices complejas, tal como agua de río y de mar, en las que la carga orgánica y salina es alta.

Retroextracción

La elución del analito desde el nanomaterial extractante es de importancia, tanto en términos de la posible reutilización del material, como para su consideración como herramienta en protocolos analíticos de preconcentración para la cuantificación del analito en muestras de origen natural.

Se evaluaron diferentes eluyentes y se evaluaron dos aspectos clave: la capacidad para retroextraer al analito de la matriz nanoestructurada y el efecto que produce cada uno de ellos sobre la sensibilidad en las mediciones por ETAAS, esto último orientado principalmente a una posible aplicación cuantitativa. Teniendo en cuenta el carácter electrostático de la interacción analito-extractante, se decidió evaluar distintas soluciones de compuestos con carácter iónico, que cuentan con el potencial de elución de las especies inorgánicas de Te por procesos de tipo intercambio iónico. Soluciones al 1 y 5% (v/v) de HNO₃ y HCl se mezclaron con el nanomaterial cargado con Te(IV) y Te(VI), se separaron magnéticamente y se midieron por ETAAS. Los resultados mostraron que la retroextracción de la especie hexavalente es mucho más

eficiente que la de la especie tetravalente. Este hecho está relacionado nuevamente con las propiedades ácido-base de las especies involucradas y los rangos de pH en los cuales estas pueden encontrarse cargadas negativamente, condición necesaria para la interacción con el nanomaterial híbrido. Con este en mente, se decidió realizar una serie de experimentos adicionales, utilizando NH₄HCO₃ al 1 y 5% (m/v), así como soluciones de NaOH al 2% (m/v) y NaCl 0,5 mol L⁻¹ para la evaluación de la recuperación exclusiva de Te(VI). Estos resultados se presentan en la Figura 3 (no se presentan los casos en los cuales la recuperación no superó el 5%). En la misma figura se presenta como *sensibilidad* a la relación porcentual entre la señal instrumental obtenida al medir un patrón de 200 µg L⁻¹ en cada uno de los medios de elución y el mismo patrón en medio acuoso.

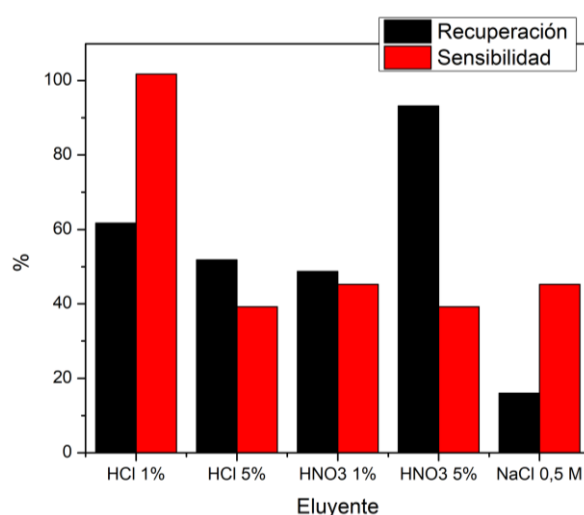


Figura 3: Recuperación y relación porcentual de sensibilidad respecto al patrón acuoso para los diversos eluyentes ensayados.

Como se puede observar en la figura, la eficiencia de retroextracción de Te(VI) es mayor en soluciones ácidas, en comparación con las soluciones de sales neutras o básicas. Esto se debe a que, a pHs muy por debajo del pKa del sistema $H_6TeO_6/H_5TeO_6^-$, la concentración de la especie aniónica es prácticamente nula, por lo que la interacción con la superficie cargada positivamente del nanomaterial híbrido se encuentra imposibilitada. Entre los dos ácidos ensayados, el HNO_3 5% permite la retroextracción más eficiente, pero a costa de una pérdida de sensibilidad importante. El HCl 1%, en cambio, no resulta en una recuperación total del analito, pero no genera pérdida de sensibilidad con respecto al medio acuoso.

Estos resultados son sin duda alentadores en pos del desarrollo de un método analítico de preconcentración y cuantificación de Te con análisis de especiación. La combinación de la selectividad por el uso de APDC al momento de la extracción, junto con la

selectividad de la recuperación del analito puede ser aprovechada para el desarrollo de un método de determinación selectiva de las especies inorgánicas de Te.

Conclusiones

La exitosa aplicación de un novedoso material híbrido nanoestructurado, compuesto por nanopartículas magnéticas y líquidos iónicos poliméricos para la rápida extracción de especies inorgánicas de Te ha sido presentada y discutida en este trabajo. Factores relacionados con la interacción analito-extractante fueron evaluadas y optimizadas, logrando el establecimiento de condiciones para la extracción completa y selectiva de las mencionadas especies. Asimismo, la realización de un estudio de condiciones de retroextracción deja abierta la puerta para la aplicación del proceso como parte de un método analítico de preconcentración y análisis de especiación de Te inorgánico en muestras de interés natural.

Bibliografía

Archer, M. J., Lin, B., Wang, Z., & Stenger, D. A. (2006). Magnetic bead-based solid phase for selective extraction of genomic DNA. *Analytical Biochemistry*, 355(2), 285-297.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.ab.2006.05.005>

Castro-Grijalba, A., Reyes-Gallardo, E. M., Wuilloud, R. G., Lucena, R., & Cárdenas, S. (2017). Synthesis of magnetic polymeric ionic liquid nanocomposites by the Radziszewski reaction. *RSC Advances*, 7(68), 42979-42985. doi:10.1039/c7ra07947h

Ghasemi, E., Najafi, N. M., Raofie, F., & Ghassempour, A. (2010). Simultaneous speciation and preconcentration of ultra traces of inorganic tellurium and selenium in environmental

- samples by hollow fiber liquid phase microextraction prior to electrothermal atomic absorption spectroscopy determination. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 491-496. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.05.040
- Huang, C., & Hu, B. (2008). Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and preconcentration. *Journal of Separation Science*, 31(4), 760-767. doi:10.1002/jssc.200700405
- Liu, Y., He, M., Chen, B., & Hu, B. (2015). Simultaneous speciation of inorganic arsenic, selenium and tellurium in environmental water samples by dispersive liquid liquid microextraction combined with electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta*, 142, 213-220. doi:10.1016/j.talanta.2015.04.050
- Llaver, M., Coronado, E. A., & Wuilloud, R. G. (2017). High performance preconcentration of inorganic Se species by dispersive micro-solid phase extraction with a nanosilica-ionic liquid hybrid material. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 138, 23-30. doi:10.1016/j.sab.2017.10.003
- Najafi, N. M., Tavakoli, H., Alizadeh, R., & Seidi, S. (2010). Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 670(1-2), 18-23. doi:10.1016/j.aca.2010.04.059
- Nyaba, L., Matong, J. M., & Nomngongo, P. N. (2016). Nanoparticles consisting of magnetite and Al₂O₃ for ligandless ultrasound-assisted dispersive solid phase microextraction of Sb, Mo and V prior to their determination by ICP-OES. *Microchimica Acta*, 183(4), 1289-1297. doi:10.1007/s00604-016-1766-y
- Pedro, J., Stripekis, J., Bonivardi, A., & Tudino, M. (2008). Determination of tellurium at ultra-trace levels in drinking water by on-line solid phase extraction coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy*, 63(1), 86-91. doi:10.1016/j.sab.2007.11.011
- Pekiner, O. Z., Naeemullah, & Tüzen, M. (2014). Preconcentration and speciation of vanadium by three phases liquid-liquid microextraction prior to electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20(4), 1825-1829. doi:10.1016/j.jiec.2013.08.037
- Spietelun, A., Marcinkowski, Ł., de la Guardia, M., & Namieśnik, J. (2013). Recent developments and future trends in solid phase microextraction techniques towards green analytical chemistry. *Journal of Chromatography A*, 1321, 1-13. doi:<https://doi.org/10.1016/j.chroma.2013.10.030>
- Tuzen, M., & Pekiner, O. Z. (2015). Ultrasound-assisted ionic liquid dispersive liquid-liquid microextraction combined with graphite furnace atomic absorption spectrometric for selenium

speciation in foods and beverages. *Food Chemistry*, 188, 619-624.

doi:10.1016/j.foodchem.2015.05.055

Financiamiento

Este trabajo fue apoyado por el Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET), la Agencia Nacional de Promoción Científica y Tecnológica (ANPCyT) y la Universidad Nacional de Cuyo